

تعیین غلظت حجمی بحرانی پیگمنت برای پوشش اپوکسی حاوی فسفات روی به روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

محمد مهدویان احدی^۱ و محمدرضا محمدزاده عطار^۲

چکیده

در این مقاله غلظت حجمی بحرانی پیگمنت (Critical Pigment Volume Concentration) یا CPVC با استفاده از آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy) یا EIS تعیین شده است. مقادیر مختلف حجمی پیگمنت فسفات روی از 31.3% تا 62.2% در رزین اپوکسی پلی آمید تهیه شد و آزمون EIS در زمان ۴۵ دقیقه پس از غوطه وری بر روی نمونه ها انجام گرفت. پس از برازش نتایج EIS با یک مدل الکتریکی، المان های الکتروشیمیایی از قبیل ظرفیت پوشش، مقاومت پوشش، ظرفیت لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار استخراج شدند. همچنین دو المان الکتروشیمیایی؛ امپدانس کلی در فرکانس ۱۰۰ mHz و زاویه فازی در فرکانس ۱۰ kHz به طور مستقیم بدون نیاز به برازش نتایج EIS حاصل شد. نتایج حاصل، واضح ترین تغییرات المان ها را در $PVC=52.2\%$ نشان می دهند.

کلمات کلیدی

PVC، CPVC، EIS، فسفات روی، اپوکسی- پلی آمید

Determination of Pigment Volume Concentration for Epoxy Coating Containing Zinc Phosphate via Electrochemical Impedance Spectroscopy

Mohammad Mahdavian Ahadi, Mohammadreza Mohammadzadeh Attar

ABSTRACT

In this study Critical Pigment Volume Concentration or CPVC is determined via Electrochemical Impedance Spectroscopy or EIS. Zinc Phosphate in different pigmentation level from 31.3% to 62.6% prepared in epoxy-polyamide resin and EIS examined on specimens after 45 minutes of immersion. After fitting the EIS results with an electrical model, electrochemical elements including coating capacitance, coating resistance, double layer capacitance and charge transfer resistance were extracted. Also two electrical elements, total impedance at 100 mHz and phase angle at 10 kHz are obtained without fitting the EIS results. Obtained results show obvious changes of elements at $PVC=52.2\%$.

KEYWORDS

PVC, CPVC, EIS, Zinc Phosphate, Epoxy-Polyamide

^۱فارغ التحصیل کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر صنایع رنگ - پست الکترونیکی: mmahdavian@lycos.com

^۲استادیار دانشکده مهندسی پلیمر - تلفن: ۶۴۵۴۲۴۰۴ - فکس: ۶۴۶۸۲۲۳ - پست الکترونیکی: attar@cic.aut.ac.ir

از عوامل موثر در خواص پوشش های آلی غلظت حجمی پیگمنت (Pigment Volume Concentration) یا PVC می باشد. مطالعه تغییرات برخی از خواص مورد انتظار از پوشش توسط برخی محققین انجام شده است [۱]، [۲]. واضح ترین تغییرات در خواص در یک PVC بحرانی (CPVC) اتفاق می افتد و این جایی است که میزان رزین برای در بر گرفتن تمامی سطوح پیگمنت کافی نمی باشد از اینرو فصل مشترک هوا- پیگمنت وارد پوشش می گردد. بدین ترتیب وقتی غلظت حجمی پیگمنت بالاتر از CPVC باشد، خلل و فرج در پوشش تشکیل می گردند. بجز معدودی از پوشش ها که در PVC های بالاتر از CPVC فرموله می شوند، پوشش ها برای داشتن کارایی مناسب در زیر CPVC فرموله می شوند [۳].

یکی از کاربردهای پوشش های آلی، حفاظت از فلزات در مقابل خوردگی است. رزین ها به علت مقاومت یونی شان باعث کاهش سرعت خوردگی می گردند [۴]. اما مقاومت یونی پوشش به تنهایی برای حفاظت از سطح فلز در شرایط عمل کافی نیست، چرا که به علت تنشهای مکانیکی و حرارتی نواقص در پوشش ایجاد می گردند. مواد خوردنده از طریق نواقص خود را به سطح فلز می رسانند و به این ترتیب خوردگی تسریع می گردد. برای اجتناب از این پدیده از پیگمنت های ضد خوردگی نیز استفاده می گردد. از جمله پیگمنت های ضد خوردگی مورد مصرف فسفات روی می باشد. در ارتباط با مکانیسم حفاظتی این پیگمنت توافق عمده ای وجود ندارد [۵-۱۶]، اما می توان به دو نظر کلی در این زمینه اشاره کرد. عده ای معتقدند پیگمنت فسفات روی با عث پرکردن خلل و فرج لایه اکسیدی سطح فلز می شود و عده ای دیگر مکانیسم حفاظتی آنرا، افزایش خاصیت حائلی پوشش معرفی می کنند.

برای ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش های آلی روش های مختلفی وجود دارد. از جمله روشهایی که کمیت سنجی و بررسی دقیق سیستم پوششی را ممکن می سازد، آزمون EIS است. در این تحقیق سعی شده با استفاده از EIS تغییرات المانهای الکتروشیمیایی سیستم پوششی اپوکسی-پلی آمید حاوی فسفات روی در PVC های کمتر و بیشتر از CPVC مورد بررسی قرار گیرد.

۲- روش آزمون

پراکنه پیگمنت فسفات روی (Nubiola) در رزین اپوکسی (1001 Shell) برای حصول اندازه ذرات ۱۰ میکرون برای PVC های 31.3٪ تا 62.6٪ در مرحله اول توسط همزن و در مرحله دوم توسط آسیاب (Ball Mill) انجام گرفت. برای پخت، پراکنه حاصله با پلی آمید (Cray Amide) به نسبت ۲:۱ (پلی آمید:اپوکسی) مخلوط گردید و بر روی فولاد نرم (Q-Panel) اعمال گردید. برای اطمینان از تکرار پذیری از هر PVC سه نمونه تهیه گردید. پس از ۷ روز پخت در دمای محیط، ناحیه به مساحت 4cm^2 با ضخامت ۲۰ میکرون از پوشش برای انجام آزمون در نظر گرفته شد و بقیه نواحی توسط مخلوط ۱/۲:۳ (Chlophony: Beez Wax) پوشانده شد. نمونه های آماده شده در محلول 3.5٪ کلرید سدیم غوطه ور شدند و پس از ۴۵ دقیقه غوطه وری آزمون EIS توسط دستگاه AUTOLAB G12 بر روی نمونه ها انجام گرفت.

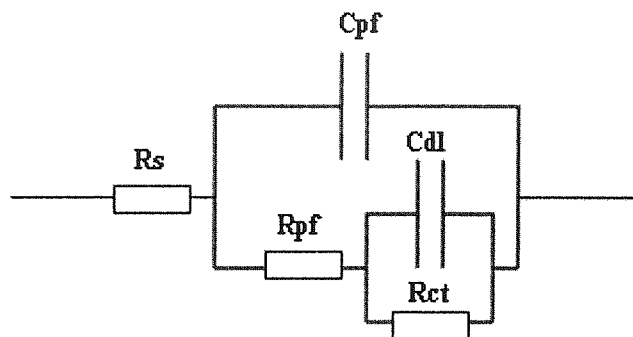
آزمون EIS در پتانسیل خوردگی و در محدوده فرکانسی ۱۰ kHz - ۱۰ mHz و با دامنه اغتشاش ۱۰ mv انجام گرفت. در این آزمون از الکتروود نقره-کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع و از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

برازش نتایج بدست آمده از آزمون EIS توسط مدل الکتریکی پیشنهادی (شکل ۱) و با استفاده از نرم افزار FRA در سیستم AUTOLAB انجام گرفت.

به این ترتیب المانهای الکتریکی مدار از قبیل؛ ظرفیت پوشش (Cpf)، مقاومت پوشش (Rpf)، ظرفیت لایه دوگانه (Cdl) و مقاومت انتقال بار (Rct) محاسبه گردید. دو المان نیز بدون نیاز به برازش به طور مستقیم از نمودارهای Bode حاصل شدند که عبارتند از؛ امپدانس کلی در فرکانس ۱۰۰ mHz (Z) و زاویه فازی در فرکانس ۱۰ kHz (Theta). تغییرات هر یک از المانها با PVC در شکل های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است.

میزان آب در پوشش بالاتر باشد احتمال جدایش اتصالات پوشش- فلز بیشتر می گردد که می تواند افزایش ظرفیت لایه دوگانه را در پی داشته باشد. شروع به افزایش شدیدتر ظرفیت لایه دوگانه در $PVC = 0.522$ مشاهده می گردد و این جایی است که خلل و فرج در پوشش تشکیل شده اند.



شکل (۱): مدل الکتریکی پیشنهادی برای برآزش نتایج حاصل از آزمون EIS

۳-۳- مقاومت پوشش

مقاومت پوشش روندی کاهشی با افزایش PVC نشان می دهد. این تغییرات را به دو عامل می توان مربوط دانست؛ الف) تشکیل لایه ای از آب در اطراف پیگمنتها [۱۸]: با نفوذ آب به پوشش لایه ای از آب در اطراف پیگمنت فسفات روی که تمایل به جذب آب دارد شکل می گیرد. با افزایش نسبت پیگمنت به رزین احتمال اتصال این لایه ها به هم بیشتر می شود به گونه ای که می تواند تشکیل شبکه موئین را حتی در PVC های کمتر از CPVC در پی داشته باشد. تشکیل شبکه موئین سهولت تحرک یونها در پوشش را در بر دارد و کاهش بیشتر مقاومت یونی را به همراه دارد.

ب) تحت تاثیر قرار دادن واکنش پخت: پیگمنت فسفات روی تمایل به جذب آمید موجود در سیستم دارد به این ترتیب با افزایش PVC جزء پخت کننده بیشتری از فرایند پخت خارج می گردد که باعث کاهش مقاومت پوشش می گردد.

در PVC های بیشتر از 0.522 مقاومت پوشش به کمتر از 10^5 ohm.cm^2 می رسد که نشان می دهد پوشش در این محدوده رفتار کاملاً نوع D (نواحی نوع D نواحی هستند که در آن مقاومت پوشش نسبت مستقیم "D-Direct" با مقاومت الکترولیت دارد) دارد که مطابق با مطالعات Mayne [۱۹] است.

۳-۴- مقاومت انتقال بار

مقاومت انتقال بار روندی کاهشی با افزایش PVC نشان می دهد. این المان نیز متأثر از جذب آب بالاتر پوشش است. احتمال جدایش اتصالات پوشش- فلز در مقادیر بالاتر جذب آب بیشتر می باشد که کاهش مقاومت انتقال بار را در پی دارد. در PVC های بیشتر از 0.522 مقاومت انتقال بار به کمتر از 10^5 ohm.cm^2 می رسد.

۳-۱- ظرفیت پوشش

تغییرات ظرفیت پوشش را به دو عامل می توان مربوط دانست؛

الف) پیگمنت: پیگمنت ها relative permittivity بالاتری نسبت به رزین دارند [۱۷] به این ترتیب افزایش میزان پیگمنت در پوشش relative permittivity پوشش را افزایش می دهد. اما در عمل چنین افزایشی در PVC های 0.313 تا 0.522 مشاهده نمی گردد لذا عامل دیگری می تواند موثر باشد.

ب) نفوذ آب: آب relative permittivity با لتری نسبت به رزین دارد [۱۸]، از اینرو جذب آب باعث افزایش relative permittivity پوشش می گردد. در PVC های کمتر از 0.522 تغییرات چندانی در ظرفیت پوشش مشاهده نمی گردد و این جایی است که میزان رزین برای پوشاندن سطوح پیگمنت کافی است و آب برای نفوذ ناچار است از فضای آزاد موجود در رزین عبور کند [۱۸]. در PVC های بیشتر از 0.522 به نظر می آید آب فضای بیشتری در پوشش به خود اختصاص می دهد و این جایی است که میزان رزین برای در بر گرفتن تمامی پیگمنتها کافی نیست، از اینرو خلل و فرج تشکیل شده در پوشش فضای اضافی در اختیار آب قرار می دهد که افزایش شدید ظرفیت پوشش را در پی دارد.

۳-۲- ظرفیت لایه دوگانه

ظرفیت لایه دوگانه روندی تقریباً افزایشی با افزایش PVC نشان می دهد که ناشی از جذب آب بالاتر پوشش است. هر چه

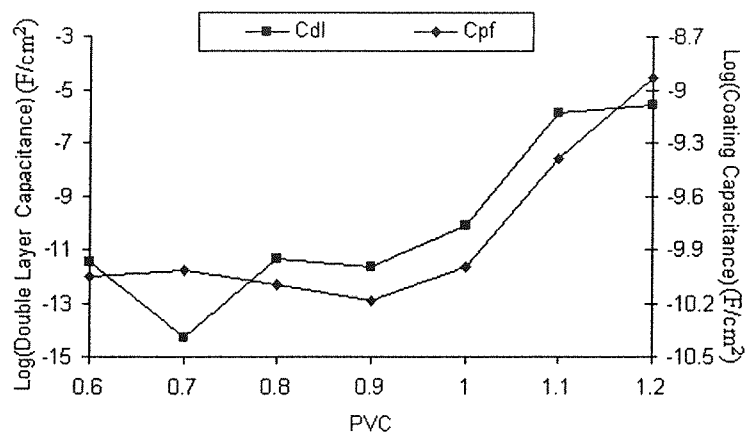
امپدانس در فرکانس پایین معیاری از عملکرد سیستم در آزمون های DC حاصل می کند و دو عنصر مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار را در خود دارد. کاهش امپدانس در فرکانس پایین با افزایش PVC ناشی از کاهش مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار است. در PVC های بالاتر از 0.522 امپدانس سیستم به پایین تر از 10^5 ohm.cm^2 می رسد و این جایی است که به علت تشکیل خلل و فرج در پوشش مقادیر مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار ناچیز است.

زاویه فازی در فرکانس بالا معیاری از عملکرد خازنی یا مقاومتی پوشش حاصل می کند. یک خازن در جریان متناوب اختلاف فازی ۹۰ درجه بین ولتاژ و جریان را موجب می شود در حالیکه یک مقاومت هیچگونه اختلاف فازی بین ولتاژ و جریان ایجاد نمی کند. هر چه زاویه فازی در فرکانس بالا به ۹۰ نزدیکتر باشد به این معنی است که ترجیح جریان در عبور از طریق خازن است نه مقاومت از اینرو رفتار پوشش به خازنی نزدیکتر است. کاهش زاویه فازی با افزایش PVC ناشی از کاهش مقاومت پوشش است. کاهش شدید زاویه فازی در PVC=0.522 به معنی تغییر واضح در رفتار پوشش از حالت خازنی به مقاومتی است و این جایی که خلل و فرج در پوشش تشکیل شده اند.

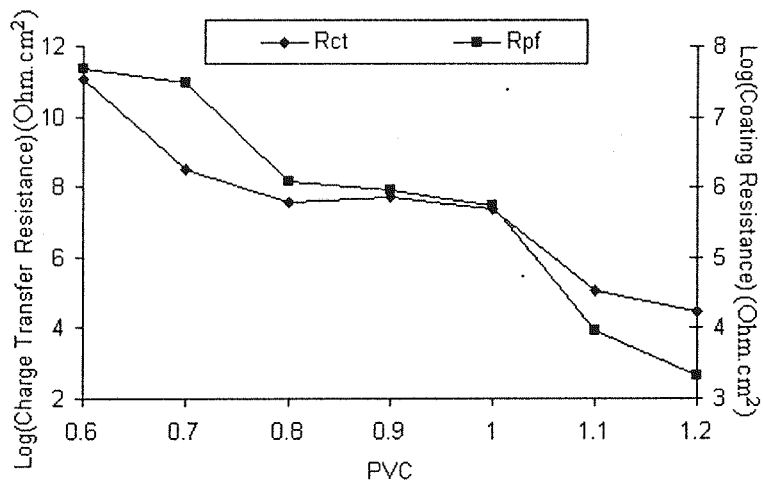
با افزایش PVC مقاومت پوشش کاهش می یابد که می تواند ناشی از تشکیل شبکه مویین یا اثر سوء پیگمنت در فرایند پخت باشد اما تغییرات واضح در 0.522 است که ناشی از تشکیل خلل و فرج در اثر ورود فصل مشترک هوا-پیگمنت در پوشش است. با افزایش PVC ظرفیت پوشش نیز تغییر واضح را در غلظت حجمی 0.522 نشان می دهد چرا که خلل و فرج تشکیل شده در پوشش فضای اضافی در اختیار آب قرار می دهد که افزایش شدید ظرفیت پوشش را در پی دارد. با افزایش PVC تغییر واضح در ظرفیت لایه دو گانه و مقاومت انتقال بار در 0.522 است چرا که افزایش جذب آب در پوشش که ناشی از تشکیل خلل و فرج است احتمال جدایش اتصالات پوشش-فلز را افزایش می دهد. با افزایش PVC امپدانس در فرکانس پایین کاهش می یابد که ناشی از کاهش مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار است. اما در PVC های بالاتر از 0.522 امپدانس سیستم به پایین تر از 10^5 ohm.cm^2 می رسد و این جایی است که به علت تشکیل خلل و فرج در پوشش مقادیر مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار ناچیز است. با افزایش PVC زاویه فازی در فرکانس بالا کاهش می یابد که این امر به سبب کاهش مقاومت پوشش است و افت واضح زاویه فازی در 0.522 به سبب کاهش شدید مقاومت پوشش است.

تغییرات PVC تاثیر بسزایی بر رفتار الکتروشیمیایی فلز پوشش داده شده دارد و واضح ترین تغییرات در غلظت حجمی 0.522 می باشد که همان نقطه CPVC است.

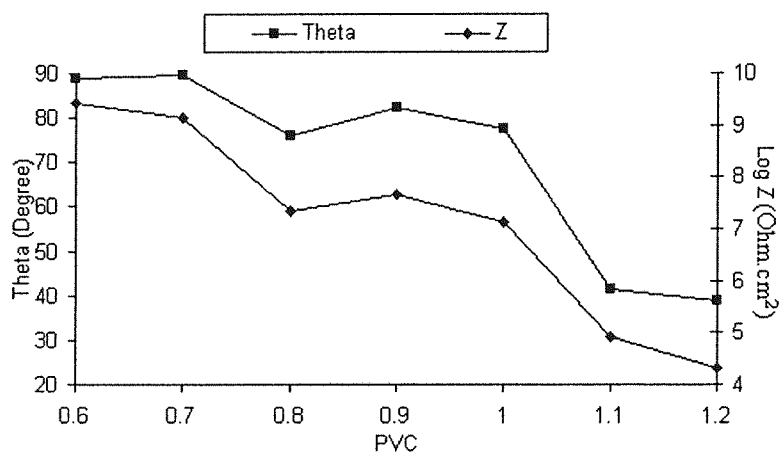
آزمون EIS علاوه بر آن که قادر به تعیین CPVC است درک بهتری از رفتار پوشش در PVC های مختلف را حاصل می کند.



شکل (۲): ظرفیت پوشش و لایه دوگانه استخراج شده برای سیستم پوششی اپوکسی - پلی آمید حاوی فسفات روی در PVC های مختلف با ضخامت خشک ۳۰ میکرون پس از ۴۵ دقیقه غوطه وری در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم



شکل (۳): مقاومت پوشش و انتقال بار استخراج شده برای سیستم پوششی اپوکسی - پلی آمید حاوی فسفات روی در PVC های مختلف با ضخامت خشک ۳۰ میکرون پس از ۴۵ دقیقه غوطه وری در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم



شکل (۴): زاویه فازی و امپدانس برای سیستم پوششی اپوکسی - پلی آمید حاوی فسفات روی در PVC های مختلف با ضخامت خشک ۳۰ میکرون پس از ۴۵ دقیقه غوطه وری در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم

- M.C. Deya, G.Blustein, R. Romagnoli, B. del Amo," *The influence of anion type on the anticorrosive behavior of inorganic phosphate*", Surface and Coating Technology, 133-142, 2002 [۱۱]
- A. Guenbour, A.Benbachir, A.Kacemi, "Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel", Surface and Coating Technology, 36-43, 1999 [۱۲]
- E.P.M. Van Westing, G.M. Ferrari and J.H.W. de Wit, "The determination of coating performance with impedance measurements-IV. Protective mechanisms of anticorrosive pigments", Corrosion Science, 1323-1346, 1994 [۱۳]
- F. de L. Fragata, J.E. Depico, "Anticorrosive behavior of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders", Corrosion, 92-97, 1991 [۱۴]
- S.B.Lyon, I.M.Zin, V.I.Pokhmurskii, A. Hussain, M.C.Simmonds, "Corrosion Inhibition of Organic Coated Galvanized Steel Using a Chromate-Free Pigment Blend" EuroCorr, Nice, France, 2004 [۱۵]
- M. Mahdavian A., M.M.Attar, "Investigation on inhibitive effect of zinc phosphate and zinc chromate pigments via AC and DC methods", EuroCorr, Nice, France, 2004 [۱۶]
- J. Devay, L. Meszaros and F. Janaszik, "Dielectric study of paint and lacquer coatings", Corrosion Control by Organic Coatings, NACE, November, 56-61, 1981 [۱۷]
- Franciscus Maria Geenen; *Characterization of organic coatings with impedance measurements*, PASMANS, 1991 [۱۸]
- D.J. Mills and J.E.O. Mayne, "The inhomogeneous nature of polymer films and its effect on resistance inhibition", Corrosion Control by Organic Coatings, NACE November, 12-18, 1981 [۱۹]
- Temple C. Patton; *Paint flow and pigment dispersion*, New York Interscience Publishers, 1987 [۱]
- Charles Wick and Raymond F. Veilleur; *Tool and manufacturing engineering handbook*, Vol. 3 Materials finishing and coatings, 1983 [۲]
- R. Winston Revie; *Uhlig's corrosion handbook*, WILEY, 2000 [۳]
- David Greenfield and David Scantelbury, "The protective action of organic coatings on steel", JCSE 3, 2000 [۴]
- Bethebcourt, Botana, Marcos, Osuna, Amaya, "Inhibitor properties of green pigments for paints", Progress in Organic Coatings, 280-287, 2003 [۵]
- M. Svoboda, J.Mleziva, "Properties of coatings determined by anticorrosive pigments", Progress in Organic Coatings, 251-297, 1984 [۶]
- M. Mahdavian A., M.M. Attar, "Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods", Progress in Organic Coatings, 2005 [۷]
- Amirudin, Barreau, Hellouin, Thierry, "Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy", Progress in Organic Coatings, 339-355, 1995 [۸]
- Malgorzata Zubielewicz, Witold Gnot, "Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings", Progress in Organic Coatings, 358-371, 2004 [۹]
- M. Beiro A.Callazo, M. Izquierdo, X.R. Nova, C. Perez, "Characterization of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness", Progress in Organic Coatings, 97-106, 2003 [۱۰]